Sikloalkanlar: Halka Kuran Karbonlar

Ders Sunumu

Teradigma

Karbon: Dört Koluyla Yapı Kuran Atom

Karbon atomu, dört farklı koluyla (bağ) diğer atomlara tutunarak sayısız farklı yapı oluşturur.

Eşit Mesafe

Bu bağlar uzayda birbirine eşit mesafede konumlandırılmıştır

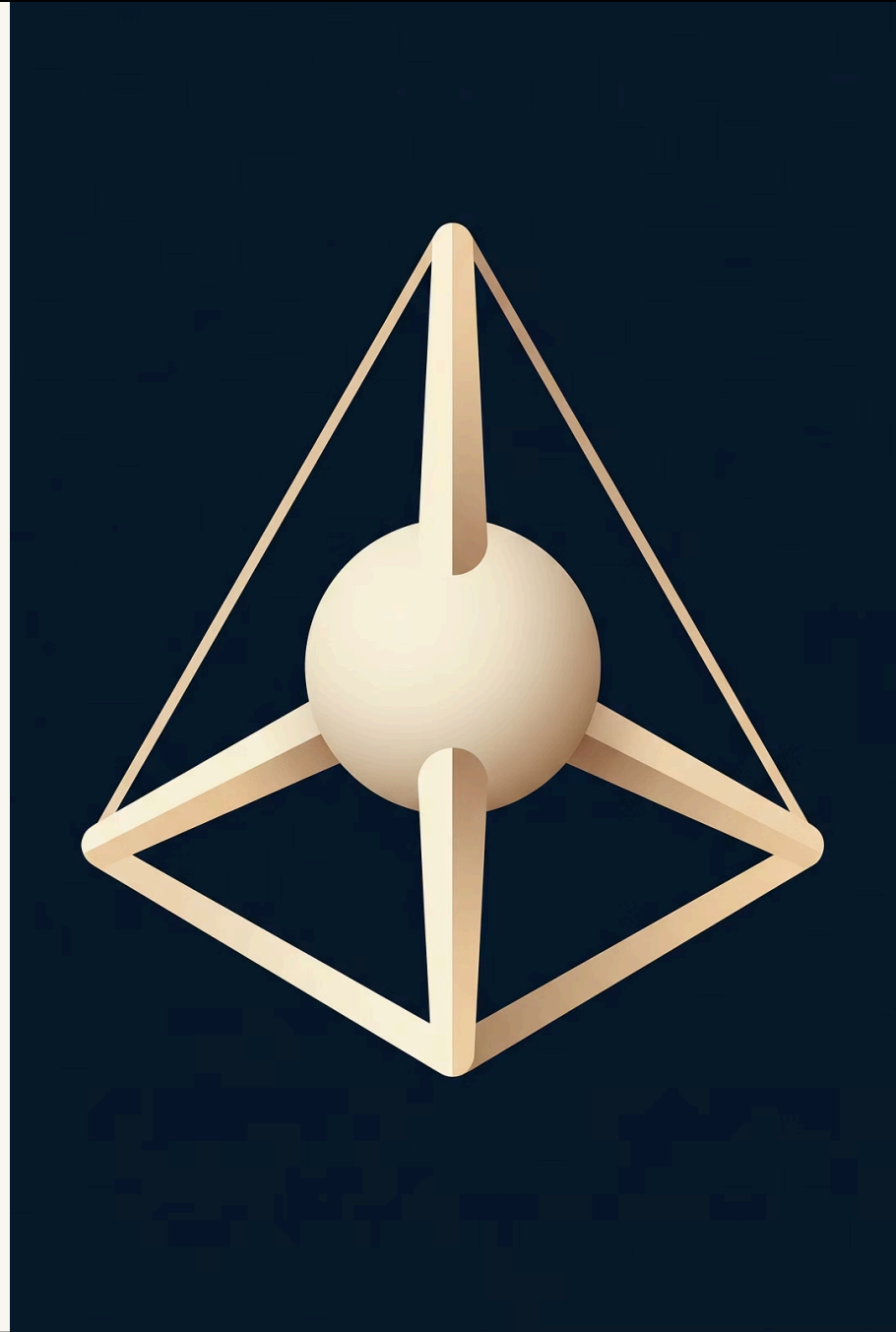
109.5° Açı

Bağlar arasındaki açı tam **109.5°** olarak belirlenmiştir

Maksimum Uzaklık

Bu açı, elektronların birbirini iterek ulaşabildiği en uzak noktayı temsil eder

> Peki ya karbon atomları bir halka içine sıkıştırıldığında ne olur?



Sikloalkan Nedir?

Sikloalkan: Karbon atomlarının birbirinin elinden tutarak kapalı bir halka oluşturduğu moleküller.

Genel Formül

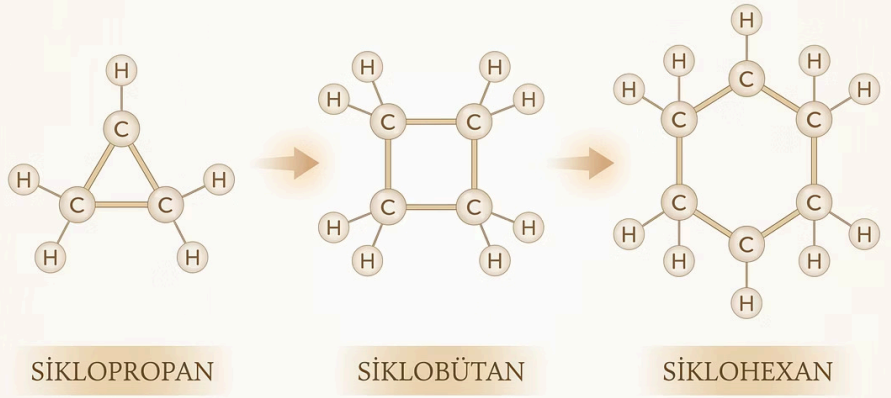
C_nH_{2n} biçiminde tasarlanmıştır

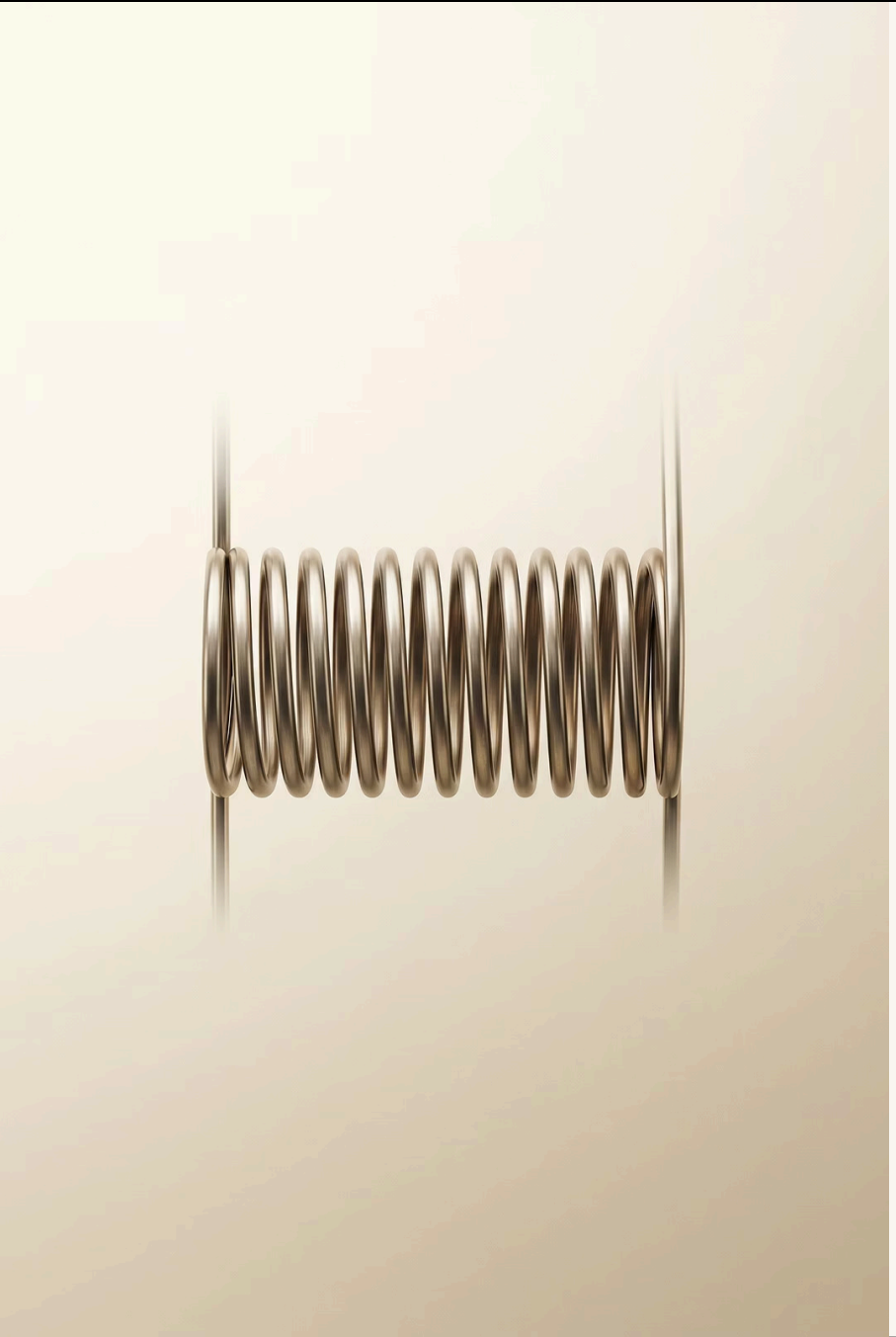
Geniş Aralık

3 karbonlu küçük halkadan yüzlerce karbonlu büyük halkalara kadar uzanır

Doymuş Bağlar

Tüm karbon bağları tek (doymuş) bağdır





Halka Gerginliği Nedir?

Bir halka içine hapsedilen karbon, 109.5°'lik ideal açısından sapmak zorunda kalır.

→ Bu sapma, molekülün içinde enerji birikmesine yol açar

→ Sıkıştırılmış bir yay gibi, molekül bu enerjiyi içinde depolar

→ Bu birikmiş enerjiye **Halka Gerginliği (Ring Strain)** adı verilir

> Yay ne kadar sıkıştırılırsa, fırlatma gücü o kadar artar. Moleküller de böyle çalışır.

Baeyer'in Teorisi (1885): Doğru Soru, Eksik Cevap

Alman kimyager Adolf von Baeyer, halkalı moleküllerin kararlılığını açıklamak için ilk sistematik teoriyi ortaya koydu.

⚠ **Hatası:** Molekülleri kağıt üzerindeki düz şekiller gibi düşündü; üçüncü boyutu hesaba katmadı.

1 Düzlemsel Varsayım

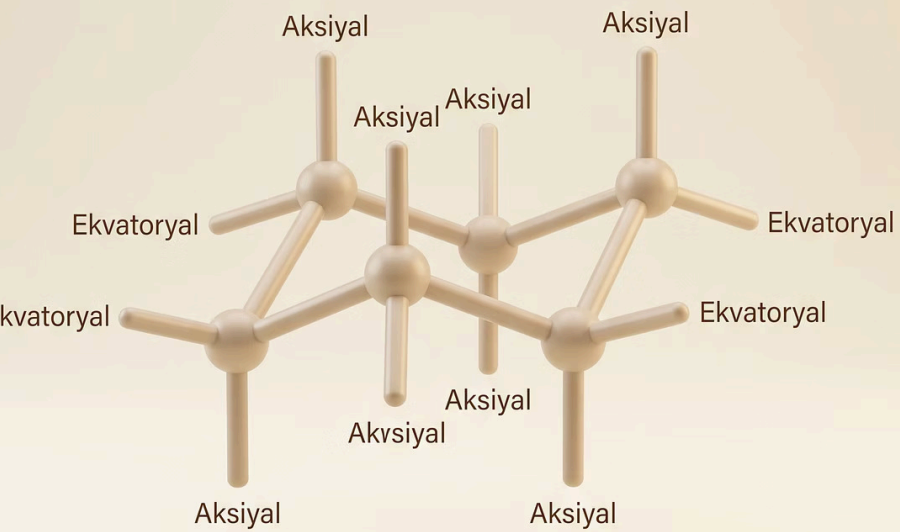
Baeyer, tüm halkaların düz (düzlemsel) olduğunu varsaydı

2 Açı Hesabı

Her halkanın iç açısını hesaplayıp 109.5°'den farkını ölçtü

3 Sınırlı Doğruluk

Küçük halkalar (3-4 karbon) için doğru, büyük halkalar için yanlış sonuçlar verdi



Sachse ve Mohr'un Düzeltmesi (1890–1918)

Hermann Sachse ve Ernst Mohr, Baeyer'in gözden kaçırdığı boyutu keşfetti.

Bükülme Özgürlüğü

Halkalar düz kalmak zorunda değildir; uzayda **bükülüp kıvrılabilir**

Açı Düzeltmesi

Bükülme sayesinde bağ açıları 109.5°'ye yaklaşabilir

Sandalye Formu

6 karbonlu siklohekzan, bükülünce sandalye şeklini alır ve gerginlik neredeyse sıfıra düşer

Bu keşif, organik kimyada **konformasyonel analiz** (moleküllerin uzaydaki farklı şekillerini inceleme) alanının temelini oluşturdu.

Gerginliğin Üç Kaynağı

Halka gerginliği tek bir nedenden değil, üç ayrı fiziksel kararsızlığın toplamından oluşur:

Açı Gerginliği

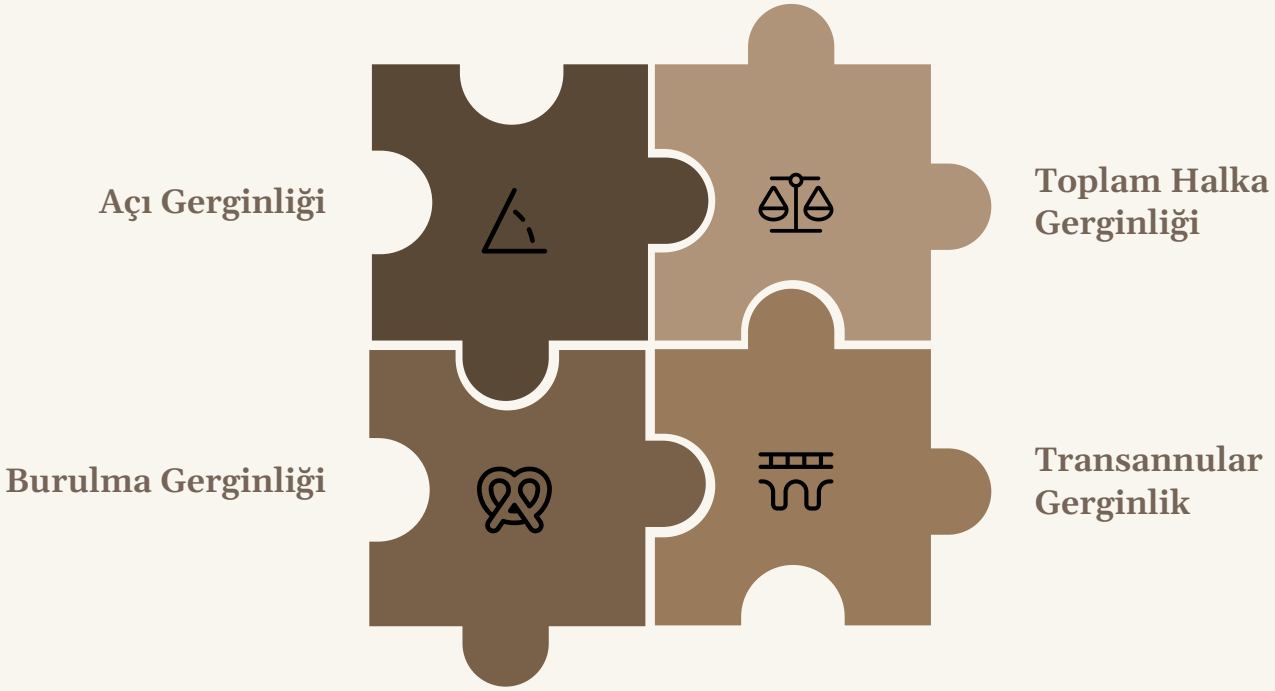
Halkanın geometrisi, karbon atomunu 109.5°'den saptırmak zorunda bırakır

Burulma Gerginliği

Komşu karbonlardaki hidrojenler birbirinin tam önüne gelir ve elektron bulutları birbirini iter

Transannular Gerginlik

Büyük halkalarda, halkanın karşı tarafındaki atomlar iç boşluğa doğru sokulup birbirine değer



Açı Gerginliği: Bükülen Çubuk

Elinizde düz durmak isteyen sert bir kauçuk çubuk olduğunu düşünün. Uçlarını zorla birleştirip bükerseniz çubuk gerilir ve fırlamak ister.

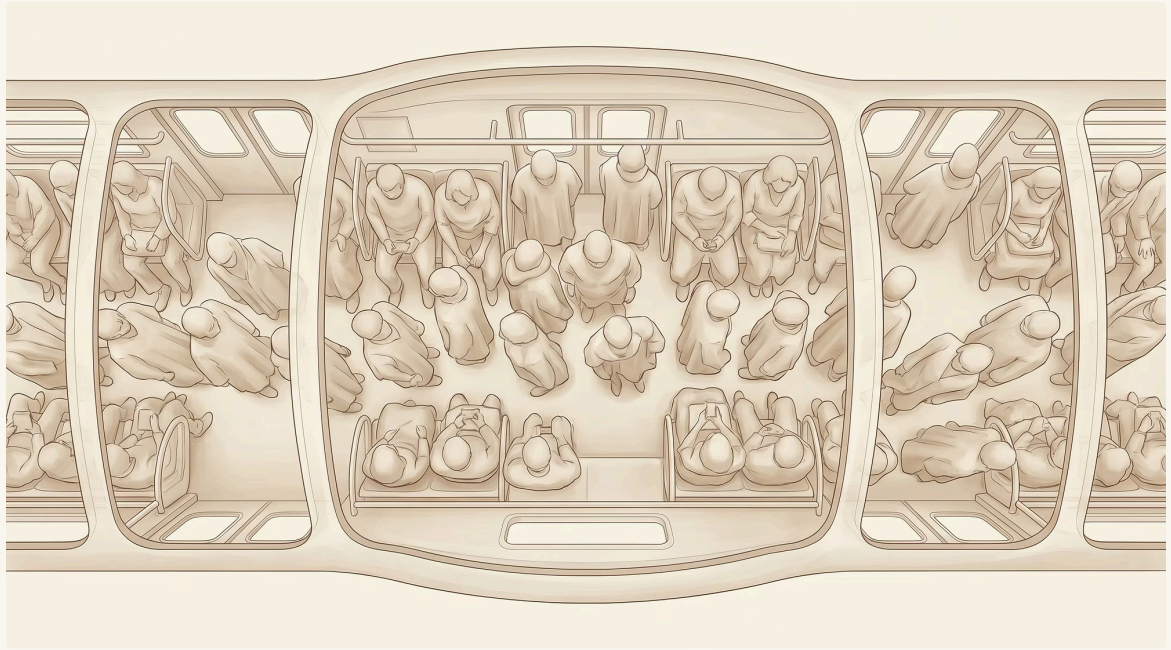
Bu bağlar normal sigma bağları gibi kafa kafaya örtüşemez; karbon atomları orbitallerini dışa doğru kavisli biçimde uzatmak durumunda kalır. Bu kavisli bağlar şekillerinden dolayı **"Muz Bağları"** olarak adlandırılır.

Zorunlu Açı

Siklopropanda (3'lü halka) zorunlu iç açı **60°**'dir

Sapma Miktarı

Karbonun istediği açıdan sapma: 109.5° − 60° = **49.5°**



Burulma Gerginliği: Kalabalık Metro Vagonu

Metro vagonunda arkanızda çok yakın duran birinin nefesini ensenizde hissettiğinizi düşünün.

Siklopropandaki 6 hidrojenin tamamı çakışık konumdadır; kaçacak yerleri yoktur.

- Açık alanda dönüp uzaklaşabilirsiniz; ama kalabalık vagonda hareket edemezsiniz
- Düz zincirli moleküllerde karbon atomları serbestçe dönerek hidrojenleri "şaşırtmalı" konuma getirir
- Halkalı yapılarda bu dönme kısıtlıdır; hidrojenler sürekli birbirinin önünde durur

Transannular Gerginlik: Sıkışan Simit

Büyük halkalarda (7–13 karbon) ortaya çıkan özel bir gerginlik türüdür.

> Simidin ortasındaki delik küçüldükçe iç kısımdaki susamların birbirine sürtünmesi gibi.

1 İçe Yönelme

Halka bükülürken, karşı taraftaki atomlar halkanın iç boşluğuna doğru yönelir

2 Fiziksel Temas

Halkanın bir ucundaki hidrojen, öbür ucundaki hidrojene fiziksel olarak değecek kadar yaklaşır

3 Şiddetli İtme

İki cisim aynı uzay noktasını paylaşamayacağı için şiddetli bir itme oluşur

Yanma Isıları: Gerginliği Ölçmek

Bir molekülün ne kadar gergin olduğunu ölçmenin en kesin yolu yanma ısılarını karşılaştırmaktır.

Referans Değer

Düz zincirli alkanlarda her CH_2 grubunun yanması yaklaşık **157.4 kcal/mol** enerji açığa çıkarır

Sıfır Noktası

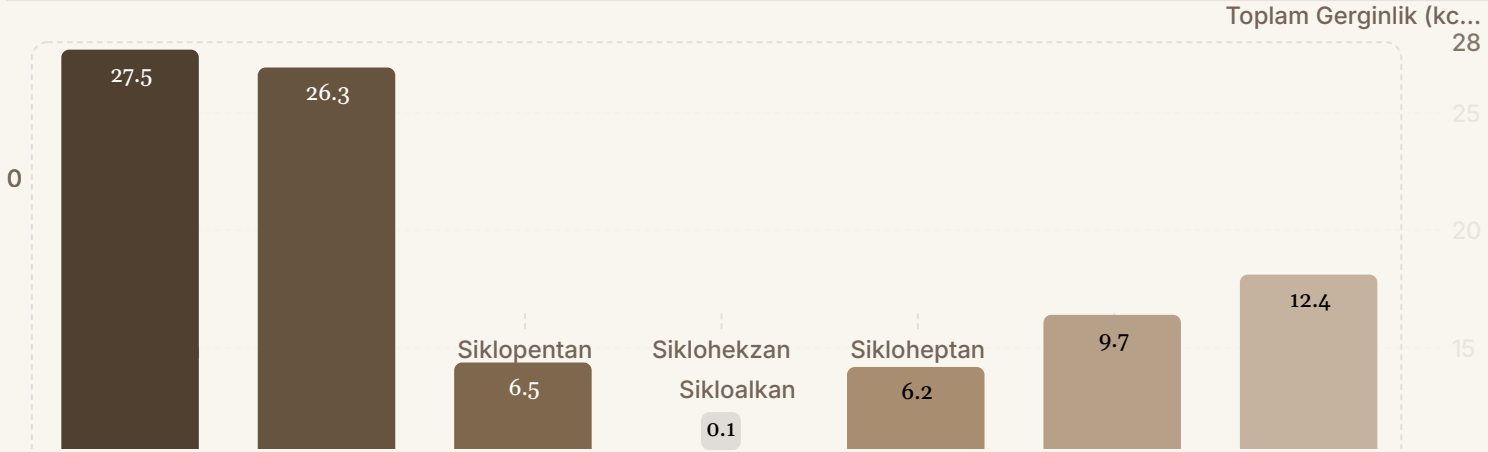
Bu değer "sıfır nokta"mızdır; gerginliksiz, ideal bir karbon atomunun enerjetik karşılığıdır

Gerginlik Hesabı

Bir sikloalkanın CH_2 başına yanma ısısı bu değeri aşıyorsa, fark o halkanın gerginlik enerjisini verir

Yanma Isıları Tablosu

Sikloalkan	Karbon	CH_2 Başına (kcal/mol)	Toplam Gerginlik (kcal/mol)
Siklopropan	3	166.6	27.5
Siklobutan	4	164.0	26.3
Siklopentan	5	158.7	6.5
Sikloheksan	6	157.4	~0.1
Sikloheptan	7	158.3	6.2
Siklooktan	8	158.6	9.7
Siklodekan	10	158.6	12.4



Gerginlik ve Kararlılık: Tepedeki Top

Bu ilişki rasgele değildir. Sistemler, kendilerine takdir edilmiş termodinamik yasalar çerçevesinde enerjilerini minimize etmeye yönlendirilir. Siklohekzanın sandalye formunu alması, bu yönlendirilmenin zorunlu bir sonucudur.

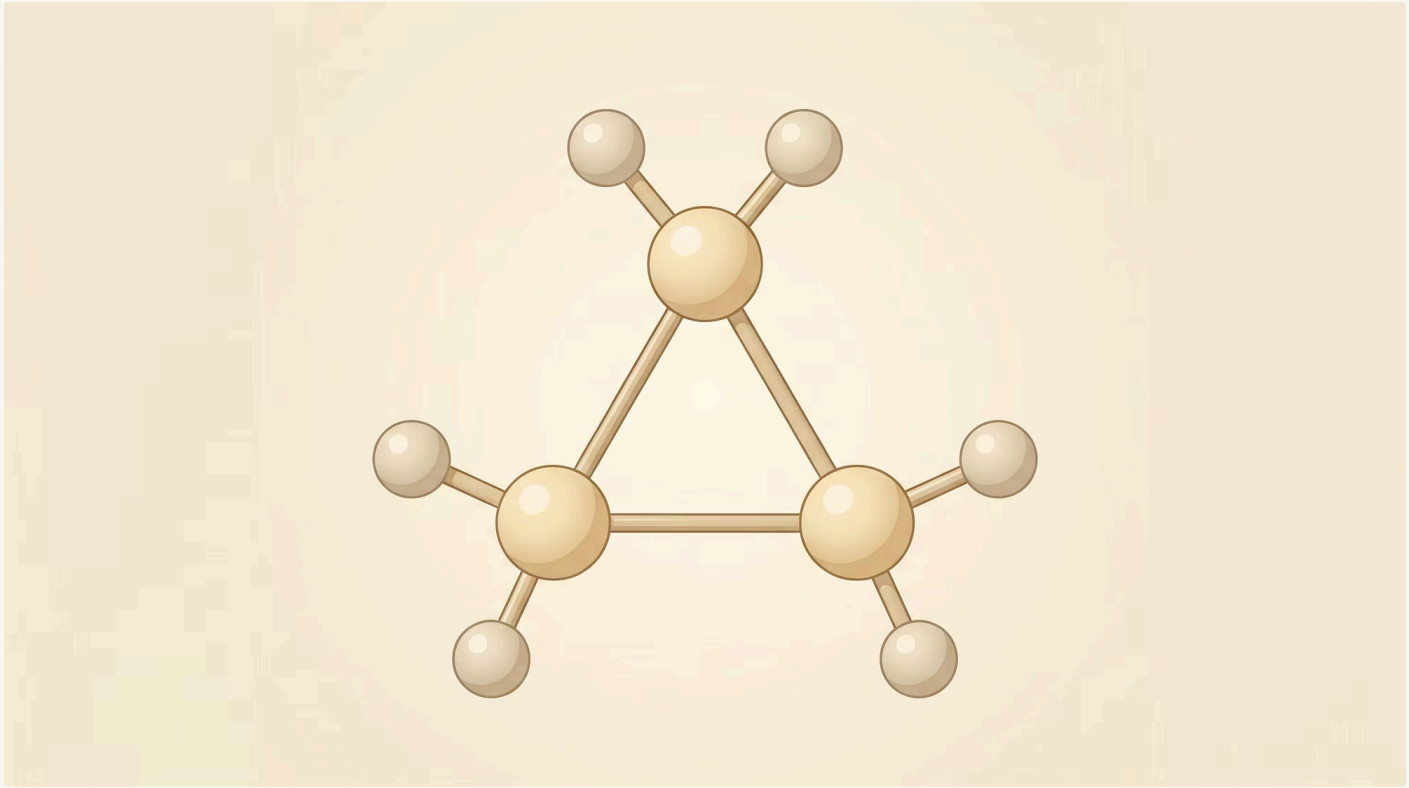
Siklopropan

Uçurumun kenarındaki top gibidir; yüksek enerjilidir, en küçük dokunuşla halka açılır

Siklohekzan

Tepenin dibine inmiş, durmuş ve kararlı hale gelmiş toptur

Siklopropan: Düzlemsel Zorunluluk



Üç nokta her zaman bir düzlem oluşturur; bu nedenle siklopropan hiç bükülemez.

Bu yüksek enerji, siklopropan halkasının enzimlerle karşılaştığında kolayca açılmasını sağlar. Örneğin böcek ilacı olarak kullanılan **piretrin** bazlı bileşikler bu reaktiviteden yararlanır.

Açı Gerginliği

49.5° sapma ile maksimum düzeyde

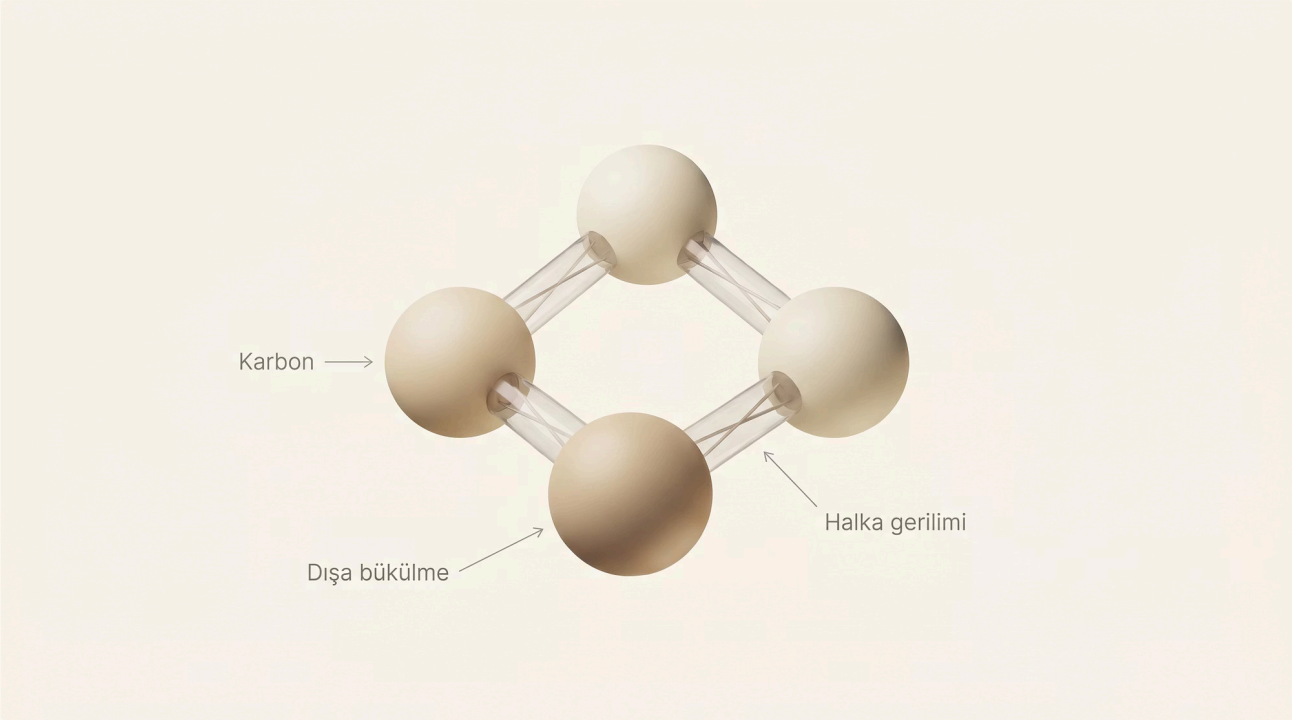
Burulma Gerginliği

6 hidrojenin tamamı çakışık konumda, kaçacak yerleri yok

Toplam Gerginlik

~27.5 kcal/mol

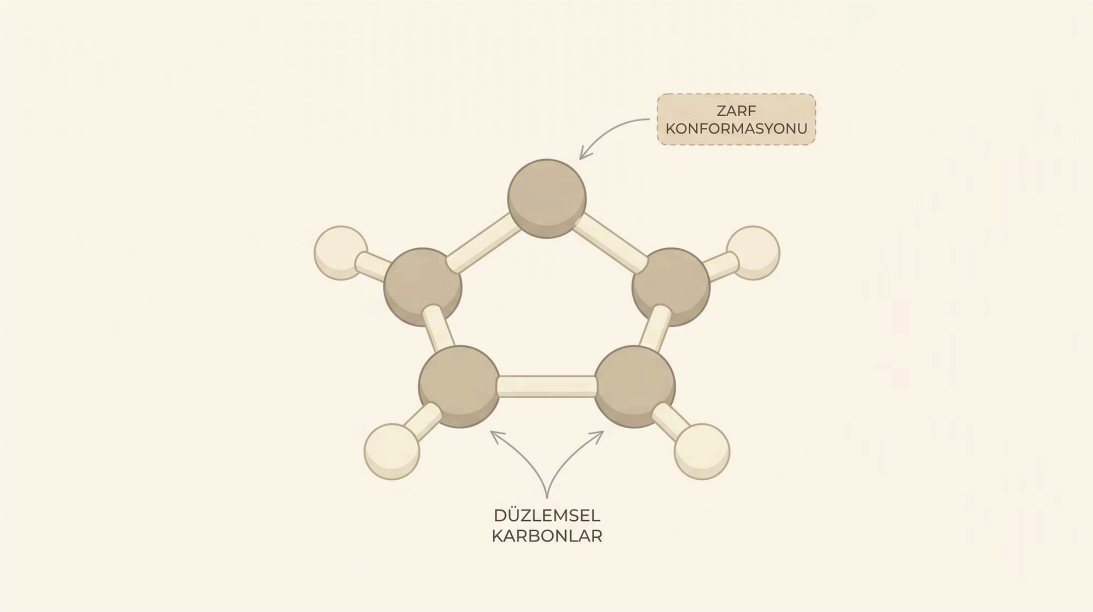
Siklobutan: "Kelebek" Formu



Düz kare halinde bağ açısı 90° olur; bu, 60°'den iyidir ama yüksek burulma gerginliği oluşur.

- Bir karbon atomu düzlemin dışına bükülür; bu şekle **"Kelebek" (Butterfly)** konformasyonu denir
- Bükülme, açı gerginliğini biraz artırır ama burulma gerginliğini ciddi ölçüde düşürür
- Toplam enerji düşürüldüğü için bükülmüş form seçilir; yine de toplam gerginlik **~26.3 kcal/mol**'dür

Siklopentan: Hareketli "Zarf"



Düzgün beşgenin iç açısı 108°'dir; 109.5°'ye çok yakındır. Baeyer bunu en kararlı halka sanmıştı.

1 Sorun

Düzlemsel kalırsa 10 hidrojeni çakışık hale gelir; burulma gerginliği büyük olur

2 Çözüm: Zarf Formu

Dört karbon düzlemde kalır, beşinci karbon yukarı kalkar → **"Zarf" (Envelope)** formu

3 Pseudorotation

Zarfın "kapağı" olan karbon sürekli değişir; bu **pseudorotation** (yalancı dönme) sayesinde hidrojenler birbirinden sürekli kaçar

Toplam gerginlik: **6.5 kcal/mol**

Siklohekzan: Sandalye Formu

Siklohekzan uzayda bükülünce iki mucize aynı anda gerçekleşir:

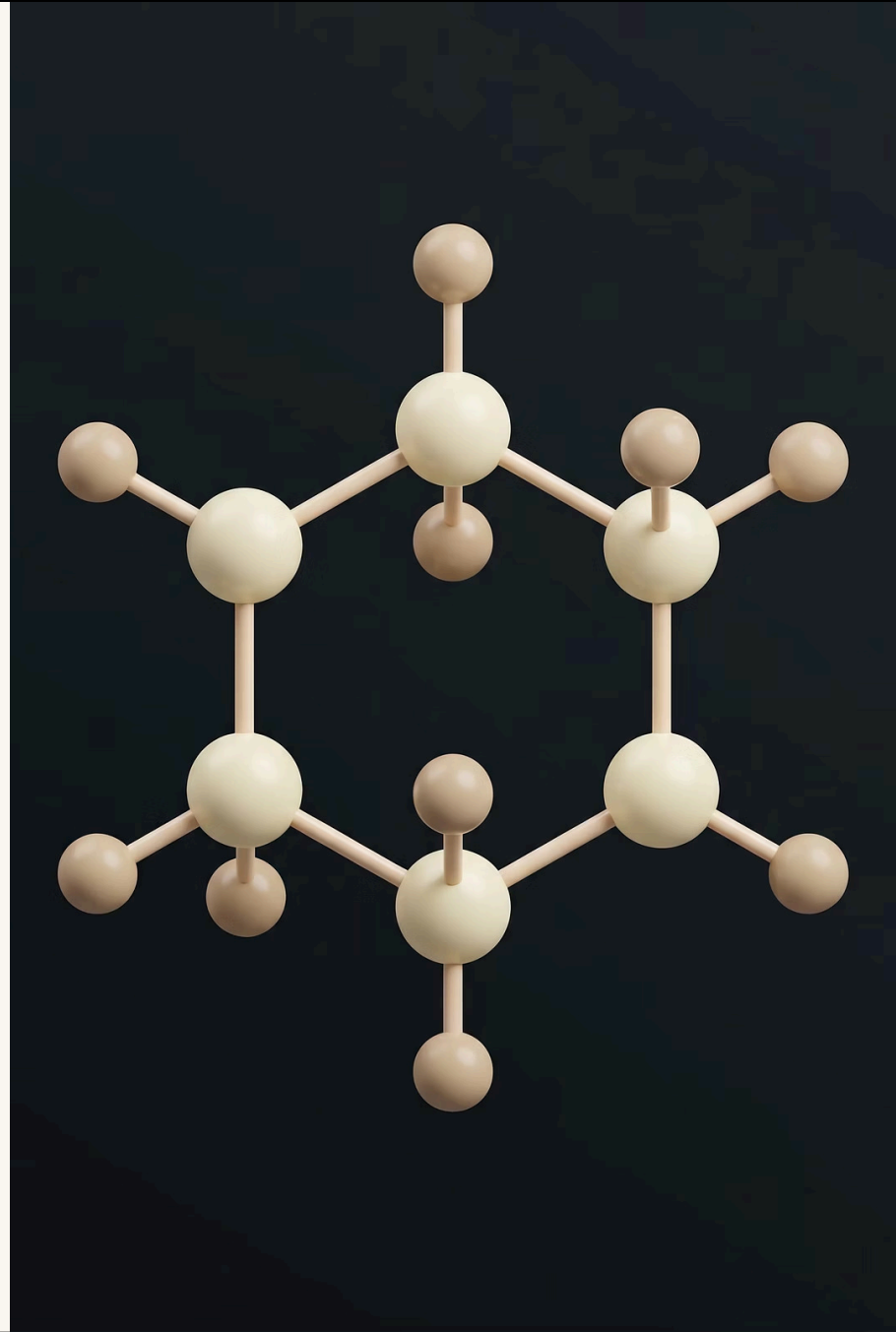
Açı Gerginliği → Sıfır

Tüm C-C-C bağ açıları **111.4°**'ye gelir → ideal 109.5°'ye çok yakın, açı gerginliği yok denecek kadar az

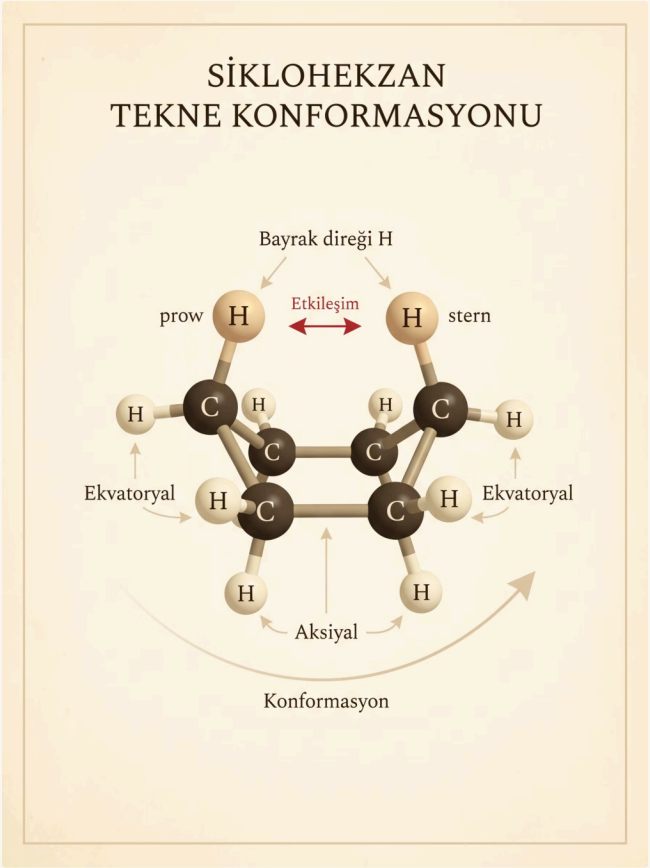
Burulma Gerginliği → Sıfır

Tüm hidrojenler "şaşırtmalı" (staggered) konuma geçer → hiçbiri diğerinin önünü kapatmaz, burulma gerginliği sıfır

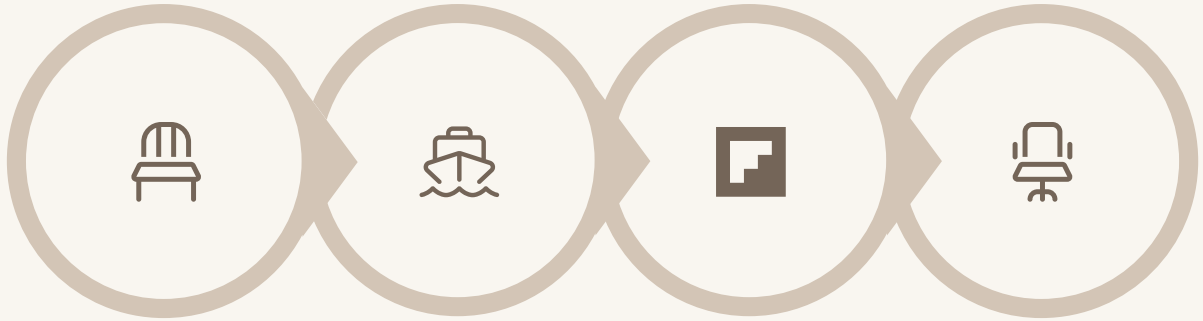
Toplam gerginlik: **~0.1 kcal/mol**



Siklohekzan: Bot ve Halka Taklası



Sandalye formu oda sıcaklığında başka bir sandalye formuna dönüşebilir; bu sırada ara formlardan geçer.



Sandalye → Bot → Halka Taklası → Sandalye

→ **Bot (Boat) Formu:** Halkanın iki ucundaki hidrojenler birbirine yaklaşır (bayrak direği etkileşimi), sterik gerginlik oluşur

→ Molekül bot formunda durmak istemez; hemen kararlı sandalye formuna geri döner

→ Bu geçişe **Halka Taklası (Ring Flip)** adı verilir

Orta Büyüklükteki Halkalar (7–13 Karbon)

Bu halkalarda küçük halkaların açı gerginliği de yoktur, siklohekzanın rahatlığı da.

Temel Sorun

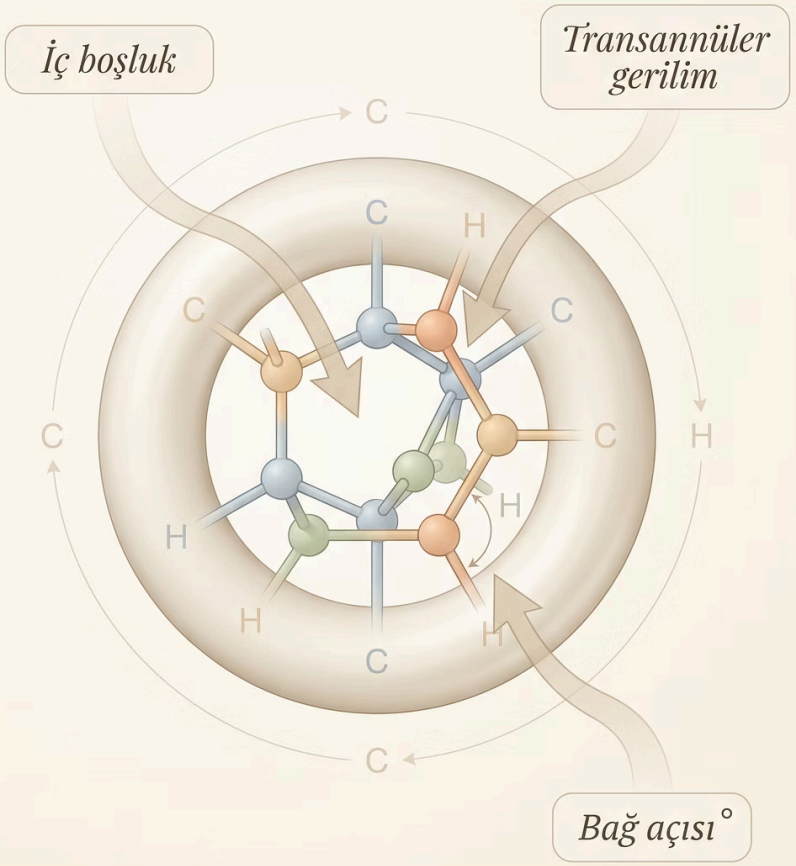
Halka bükülürken karşı taraftaki atomlar iç boşluğa sokulur → **transannular gerginlik**

Siklooktan (8C)

Karmaşık "Bot-Sandalye" formlarına girer ama yine de **9.7 kcal/mol** gerginlik taşır

Siklodekan (10C)

Açılar rahattır; ancak içe bakan hidrojenler birbirine değer → **12.4 kcal/mol** gerginlik



Büyük Halkalar (14 Karbon ve Üzeri)

On dört karbondan itibaren halka, düz zincir gibi davranmaya başlar.

Geniş İç Boşluk

İç boşluk o kadar genişler ki hidrojenler artık birbirine değmez

Serbest Kıvrılma

Atomlar rahatça kıvrılabilir, ideal açılara yaklaşılır

Minimal Gerginlik

Gerginlik, düz zincirli alkanlarla eşdeğer düzeye düşer

Klik Kimyası: Gergin Yayı Serbest Bırakmak

2022 Nobel Kimya Ödülü kazanan "Klik Kimyası" alanında halka gerginliği stratejik bir enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Siklooktin Molekülü

Siklooktin adlı molekülde alkin bağı 180°'den zorla **160°**'ye bükülmüştür → ~18 kcal/mol gerginlik

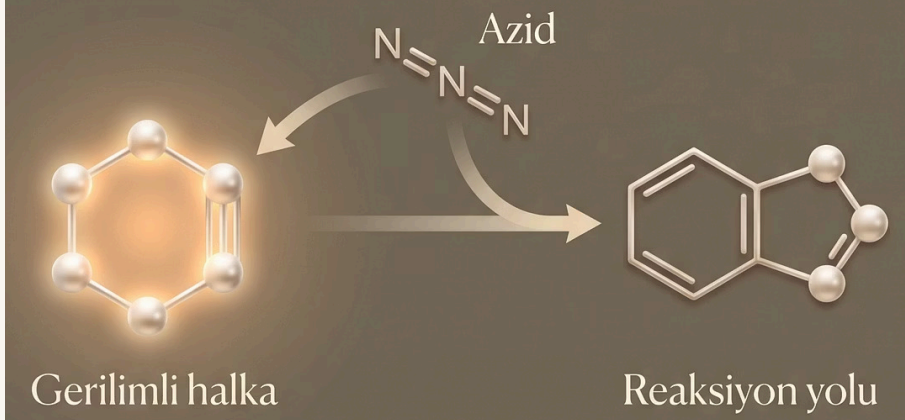
Hızlı Tepkime

Bu gergin yapı, hedef "azid" grubuyla karşılaştığında katalizörsüz ve ısısız, saniyenin kesirleri içinde tepkimeye girer

SPAAC Yöntemi

Bu yöntem (**SPAAC**) canlı hücrelerde kanserli dokuların işaretlenmesinde kullanılmaktadır

Gerginlik burada bir kusur değil; hassas biçimde tasarlanmış bir tetik mekanizmasıdır.



İlaç Tasarımında Halka Gerginliği

Düzlemsel (yassı) ilaç molekülleri yerine üç boyutlu yapıların kullanılması araştırmaların odağına girmiştir.

1 Geometrik Kazanım

Siklopropan veya siklobutan halkası eklenen ilaç molekülleri belirli bir bükülme ve yönelim kazanır

2 Gerçek İlaç Örnekleri

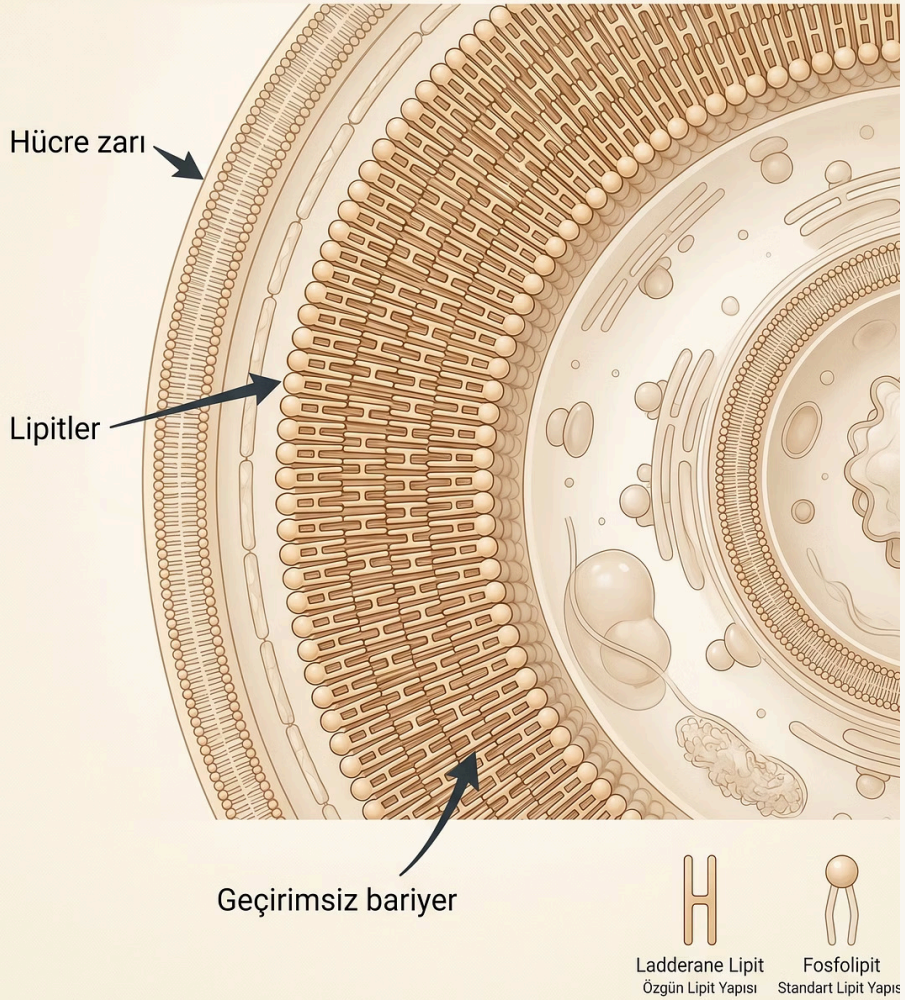
Boceprevir (Hepatit C ilacı) ve **Carboplatin** (kanser ilacı) yapılarında siklobutan halkası barındırır

3 Anahtar-Kilit Uyumu

Bu halkalar, ilacın hedef proteine "anahtar-kilit" uyumuyla bağlanmasını sağlayan hassas geometrik konumu korur

ANAMMOX BAKTERİSİ HÜCRE ZARI: MERDİVEN ŞEKLİNDE LİPİTLER

Anammox bakterilerinin hücre zarı, yoğun, geçirimsiz bir bariyer oluşturan özgün merdiven şeklindeki lipit moleküllerinden (ladderane lipitler) oluşur. Bu yapı, anammox süreci için gerekli olan özel iç ortamın korunmasını sağlar.



Ladderanlar: Anammox Bakterisinin Zırhı

Karadeniz'in diplerinde yaşayan Anammox bakterileri **Ladderan** adlı çok özel lipitler üretir.

Merdiven Yapısı

3 veya 5 adet siklobutan halkası birbirine bitişik, merdiven şeklinde dizilmiştir

Geçirimsiz Zırh

Bu moleküller aşırı gergindir; hücre zarında son derece yoğun ve geçirimsiz bir tabaka oluşturur

Hidrazin Hapsi

Bakteri metabolizmasında ara ürün olarak zehirli **hidrazin** (roket yakıtı!) üretilir; ladderanlardan örülmüş zırh bu maddeyi hücre içinde hapseder

Bu yapılar, yüksek gerginliğin hayati bir amaca hizmet edecek biçimde tasarlanmış olduğunun somut örneğidir.

109.5°: Yaşam İçin Hazırlanmış Açı

Karbonun 109.5°'lik tetrahedral açısı, kuantum mekaniğinin bir sonucu olarak belirlenmiştir.

Siklohekzanda Hayata Geçiş

Bu açı, 6 karbonlu siklohekzanda **111.4°** ile hayata geçirilir; fark yalnızca 2°'dir

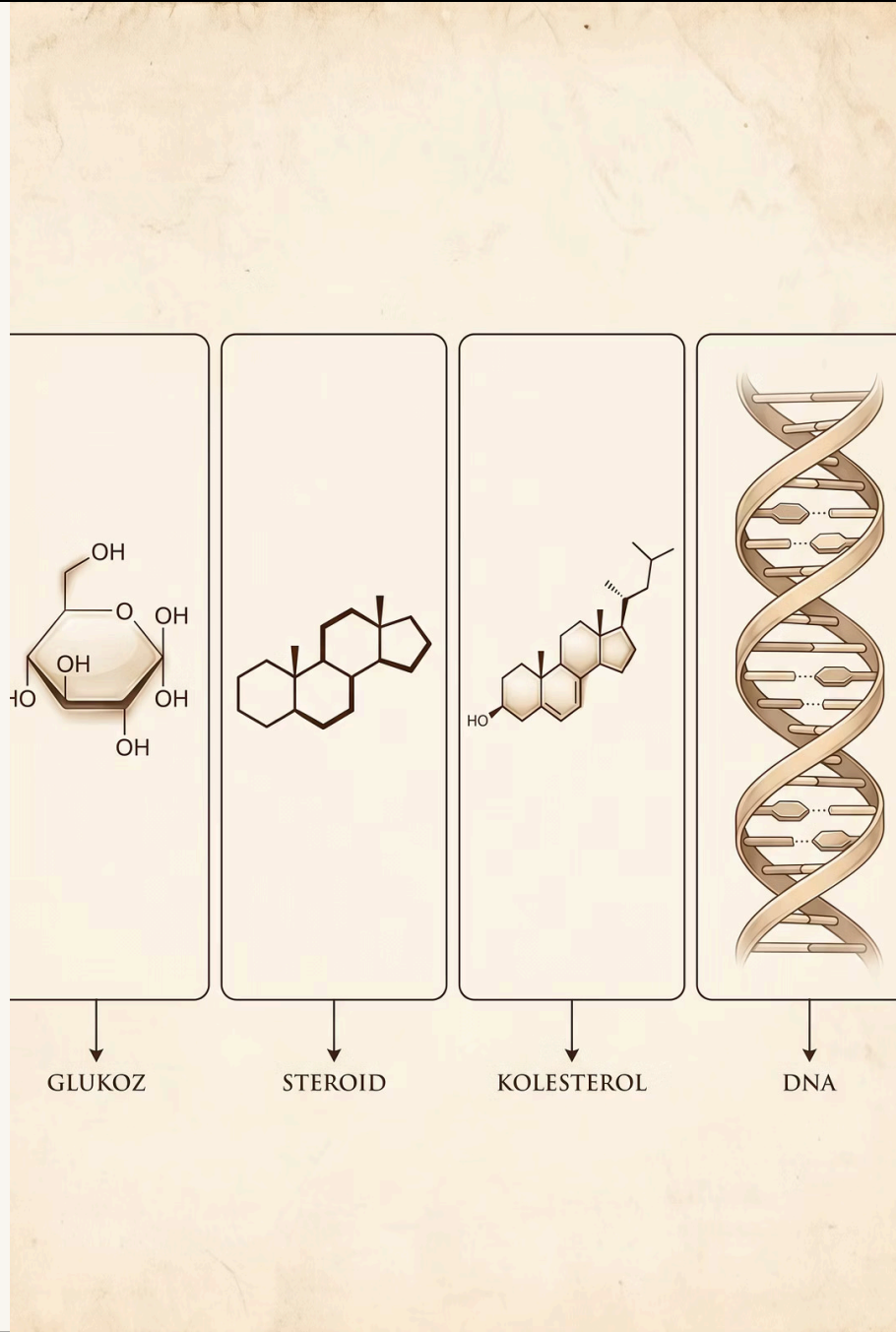
Yaşamın Temel İskeleti

Siklohekzan iskeleti; glikoz, steroidler, kolesterol ve DNA bazlarının temel yapı taşıdır

Alternatif Senaryo

Karbonun ideal açısı 90° veya 120° olsaydı bu halkalar gergin ve kararsız olurdu; glikoz bozunur, DNA sarmalı oluşamazdı

Maddenin en temel parametrelerinde, yaşamın inşasını mümkün kılan geometrik uyum önceden yerleştirilmiş görünmektedir.



Aynı Atomlar, Farklı Özellikler: İzomerler

C_6H_{12} formülüne sahip **Siklohekzan** ve **1-Hekzen** karşılaştırması bize şunu gösterir:

Siklohekzan

6 karbon, 12 hidrojen — halka yapısı

- Kimyasal olarak inert
- Kararlı yapı
- İyi bir çözücü

1-Hekzen

6 karbon, 12 hidrojen — düz zincir + çift bağ

- Kimyasal olarak çok aktif
- Kolayca polimerleşebilir
- Plastik yapılabilir

Özellikler atomların kendisinden değil, atomların **tertip edilme biçiminden** kaynaklanır. Cansız atomların "halka olursam kararlı olurum" diye bir iş bölümü yapması imkansızdır; bu tertibi açıklayan şey, maddeden bağımsız bir İlim ve İrade'nin varlığına işaret eder.

Özet: Halka Gerginliğinin Haritası

Gerginliğin Kaynakları

Gerginlik üç kaynaktan beslenir: açı, burulma ve transannular gerginlik

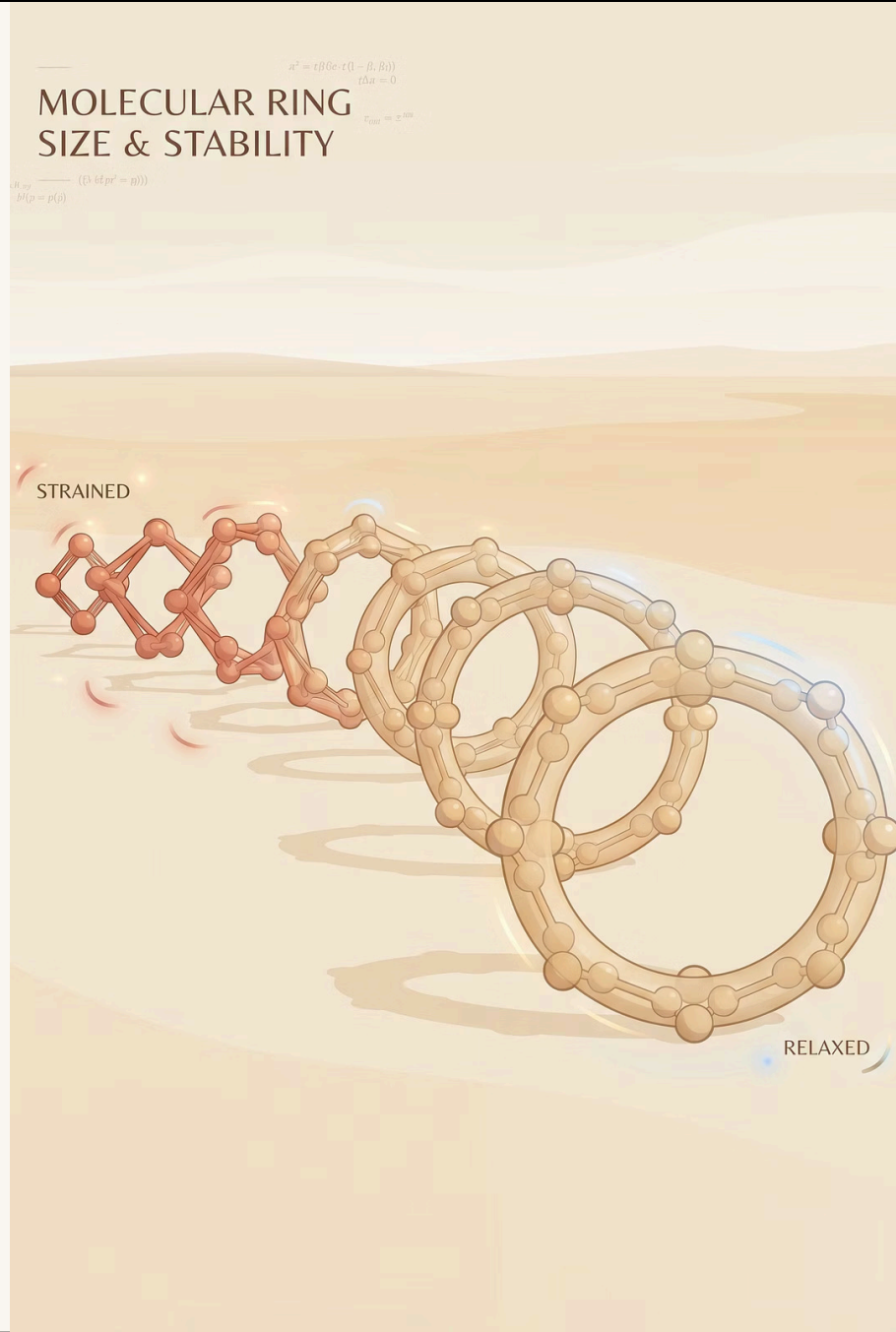
Küçük Halkalar

Siklopropan ve siklobutan yüksek gerginlikli, reaktif yapılardır

Siklohekzan

Sandalye formuyla her iki gerginliği de sıfıra yakın tutar; yaşamın temel iskeletidir

Büyük Halkalar

Orta büyüklükteki halkalar transannular gerginlikle boğuşur; büyük halkalar düz zincire dönüşür

> Gerginlik bir kusur değil, doğru bağlamda kullanıldığında hayat kurtaran bir potansiyeldir — klik kimyasından bakterilerin zırhına kadar.